



## DOCUMENTARY EVIDENCE 1

KOUKYOU TOSOU, Vol. 21, No. 4, pp54-59 (Dec. 1993)

--Translation-in-part--

INFORMATION

INFORMATION

### Re Fluorine-containing Resins for Coatings of Tetrafluoroethylene-typeVinyledene fluoride-type

Mitsuhiko OKAMOTO \*

Akira OMORI \*\*

(1) Line 12, left column to line 6, right column of page 54:

--In this literature, a tetrafluoroethylene-type (hereinafter referred to as 4F-type) and vinylidene fluoride-type (hereinafter referred to as 2F-type) fluorine-containing resin for coatings having ultra weather resistance and stain removing property, which were newly developed by our company are introduced.

#### **1. Developed articles**

Our company is a pioneer in Japan by developing fluorine-related articles since 1933. On the basis of our accumulated know-how as to fluorine techniques, we have brought out two commercial articles ultra-weather resistive and durable fluorine-containing resins for coatings which are used at field.

##### **(1) Room-curing type fluorine-containing resins for coatings**

These are a type for forming a coating film having excellent

property reliability by blending with a curing agent just before the use to be coated and cured, and have been brought chlorotrifluoroethylene type (hereinafter referred to as 3F-type) to market in 1982.

Including this goods, all room-curing type fluorine-containing resins for coatings sold in the conventional market were prepared from chlorotrifluoroethylene as a starting material.

Our company has brought the goods prepared from tetrafluoroethylene as a starting material into market ahead of other companies by considering the following points (refer to Fig. -1).--

(2) Margent of page 54:

--\* Manager for Developing New Goods in Chemical Division of DAIKIN

\*\*Chief researcher of Third Research & Development in Chemical Division of DAIKIN--

(3) Lines 15-22, left column of page 55:

**-2. Difference in structure**

In the fluorine-containing resins for coatings, there are used various starting materials from viewpoints of pigment dispersibility, adherence, flexibility, solvent solubility, cure site, etc. in addition to the fluorine-containing starting materials for giving weather resistance and durability <sup>1)</sup>. As clear from TABLE-1, the 4F-type, 2F-type have structures having a high fluorine content.--

(4) TABLE-1 in page 55.

TABLE-1 Difference in Fluorine Content

	Fluorine starting material	Fluorine content/Resin for coatings
4F-type Room-curing type	CF2=CF2	30-35 %
2F-type Room-drying type	CH2=CF2 CF2=CF2 CF2=CFX	40-45 %
3F-type Room-curing type	CF2=CFCL	around 25 %

(5) Bottom line of page 59:

--(Literature cited)

- 1) Hitoshi MATSUO: SHINSOZAI, July, 1993, pp33--

# Documentary Evidence 1

## 資料

### 3. 樹脂の特徴

② 組合エカルギーの比較的小さいC-CI結合を含まず、結合エカルギーが大きいC-F結合とすることことで、さらに光、熱、薬品に対し安定とする。

③ 現在、四フッ化エチレンは多量に生産されており、将来とも安定的に供給できる原料である。

## 四フッ化エチレン系、フッ化ビニリデン系塗料用フッ素樹脂について

### はじめに

近年、新戸大橋を中心とする長大橋の建設が増える中、確保、海洋構造物、土木構造物などの塗料や接着にかかる多種の費用および施工技術工の不足などから、塗料に対する太陽光強、耐候性、塗膜などの環境下での長期にわたるメンテナンスフリー化の要望、品質が非常に高まってきた。これらの一連に対応できる耐久性塗料として、常温での施工が可能なフッ素樹脂が開発され、重防腐、土木分野および建築、建材分野へと応用が広がっている。

本稿では、弊社が新しく開発した耐候性とともに汚染除去性能を有する四フッ化エチレン系(以下、4F系と略す)ヒッ化ビニリデン系(以下、2F系と略す)塗料用フッ素樹脂について以下紹介する。

### 1. 開発品種

弊社は、1983年からフッ素樹脂の開発を手がけてきた日本でのパイオニアであるが、今までに蓄積したフッ素に対する技術を駆使し、現場で塗装できる組成物・耐久性塗料用フッ素樹脂、2品種を開発した。

(1) 常温硬化型塗料用フッ素樹脂  
塗料直前に現刊例と混ぜて塗装し、硬化反応により強度と耐候性を形成させるタイプで、1982年に三フッ化エチレン系(以下、3F系と略す)のタイプが上市された。

## 資料

### 3. 樹脂の特徴

樹脂の一歛性・耐候性をそれぞれ表-2、表-2に示す。

一般特性としては、3F系常温硬化型と大きな差異はなく、いずれもアクリル系塗料と比べて耐久性を示すことがわかる。

4F系の最も大きな特徴の一つは“汚れ”に対する性能である。

20年以上の実績のある高温焼付型フッ素樹脂塗料の原料であるフッ化ビニリデンを主原料として、硬化剤を使用しない、常温で使用できる取扱いの良い塗料用フッ素樹脂を開発、上市した。

### 2. 樹脂上の違い

塗料用フッ素樹脂には耐候・耐久性を受け持つフッ素樹脂のほかに耐久分散性、密着性・可撓性、耐候性などを考慮した各種原料が使用されている。4F系、2F系、3F系は、表-1からも明らかのようにフッ素含量の高い構造としている。

表-1 フッ素含量の違い

4F系・常温硬化型		2F系・常温硬化型		3F系・常温硬化型	
CP1 = CP1A	CP2 = CP2A	CP1 = CP1B	CP2 = CP2B	CP1 = CP1C	CP2 = CP2C
40~45%	40~45%	40~45%	40~45%	40~45%	40~45%
1.16	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16

表-2 耐候性

光 照	耐候性	1族タイプ		2族タイプ	
		3F系 常温硬化型	4F系 常温硬化型	3F系 常温硬化型	4F系 常温硬化型
87	70~75	70~75	70~80	75~80	75~80
100	100	100	100	100	100
cm	cm	cm	cm	cm	cm
デラックス	デラックス	デラックス	デラックス	デラックス	デラックス
エリクセン	エリクセン	エリクセン	エリクセン	エリクセン	エリクセン
耐候性	10%E	0	x	0	△
品 質	10%	0	x	0	○
生 命	10%	0	x	0	○

図-1 フッ素樹脂

### 3. 樹脂の特徴

樹脂の一歛性・耐候性をそれぞれ表-2、表-2に示す。

一般特性としては、3F系常温硬化型と大きな差異はなく、いずれもアクリル系塗料と比べて耐久性を示すことがわかる。

4F系の最も大きな特徴の一つは“汚れ”に対する性能である。

20年以上の実績のある高温焼付型フッ素樹脂塗料の原料であるフッ化ビニリデンを主原料として、硬化剤を使用しない、常温で使用できる取扱いの良い塗料用フッ素樹脂を開発、上市した。

### 2. 樹脂上の違い

塗料用フッ素樹脂には耐候・耐久性を受け持つフッ素樹脂のほかに耐久分散性、密着性・可撓性、耐候性などを考慮した各種原料が使用されている。

4F系、2F系は、表-1からも明らかのようにフッ素含量の高い構造としている。

表-1 フッ素含量の違い

4F系・常温硬化型		2F系・常温硬化型		3F系・常温硬化型	
CP1 = CP1A	CP2 = CP2A	CP1 = CP1B	CP2 = CP2B	CP1 = CP1C	CP2 = CP2C
40~45%	40~45%	40~45%	40~45%	40~45%	40~45%
1.16	1.16	1.16	1.16	1.16	1.16

樹脂を図-3に示す。ここでは、硬さの目安である塗料用フッ素樹脂の弾性率と汚れの抵抗力性度を示している。

また、2F系常温硬化型樹脂フッ素樹脂用ガラス板移温度(Tg)をえたものにつき、汚れのは取り性試験を行った。結果を図-4に示す。いずれの場合にも、一般にわれているように使いものほど汚れが取れやすいということがわかる。

### 3. 樹脂の特徴

樹脂の一歛性・耐候性をそれぞれ表-2、表-2に示す。

一般特性としては、3F系常温硬化型と大きな差異はなく、いずれもアクリル系塗料と比べて耐久性を示すことがわかる。

4F系の最も大きな特徴の一つは“汚れ”に対する性能である。

20年以上の実績のある高温焼付型フッ素樹脂塗料の原料であるフッ化ビニリデンを主原料として、硬化剤を使用しない、常温で使用できる取扱いの良い塗料用フッ素樹脂を開発、上市した。

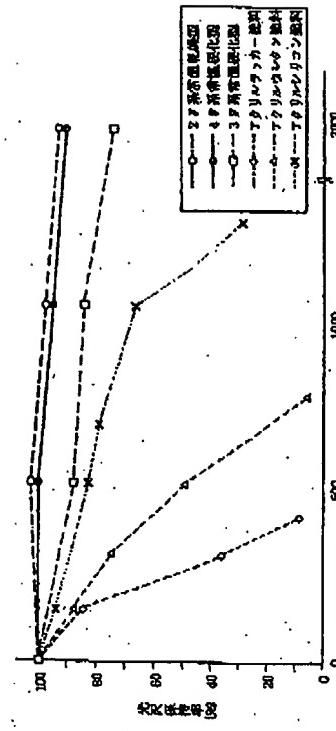


図-2 侵透試験

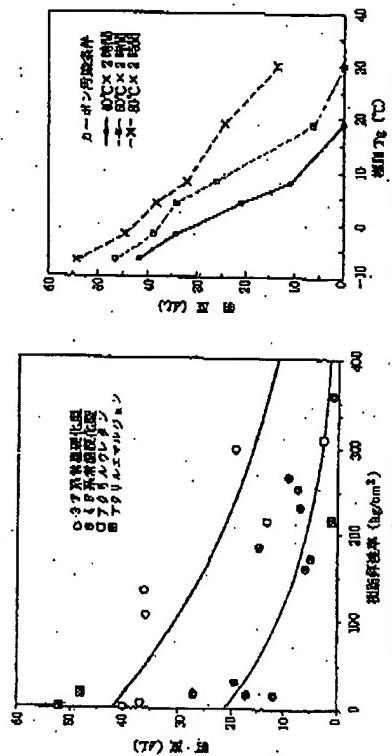


図-3 塗膜内透と4F系の関係

さらに、図-2で3F系の塗膜と4F系の塗膜では、同じ漆面でも樹脂成分により汚れの拭取り性に差があることがわかる。これは、4F系のほうが、4F系の樹脂含量が多いため、一般的な汚れ成分との親和性が少なく、塗膜内透へ浸透しにくくなっていることを示唆している。

4F系のアルキド樹脂は、優れた除油性を示すが、これもマテック成分と樹脂の親和性が、汚れが、その他の汚れに対しては、無効化しない! ライ

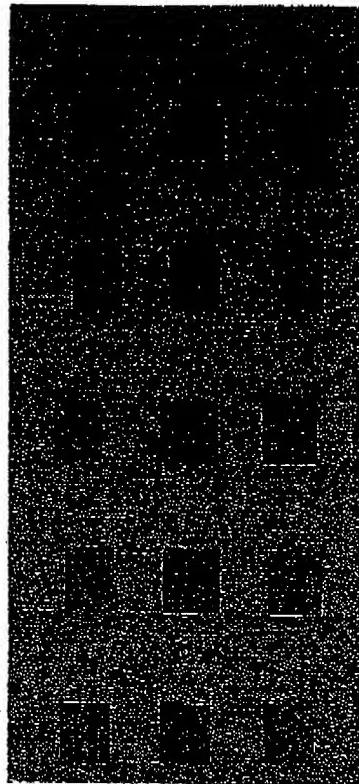


図-4 塗膜内透とカーボン汚染の関係

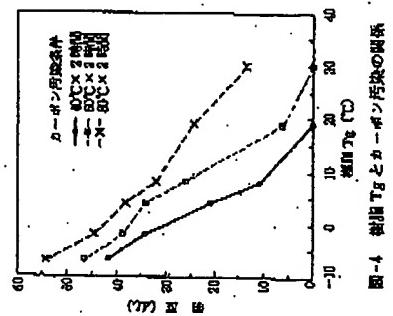
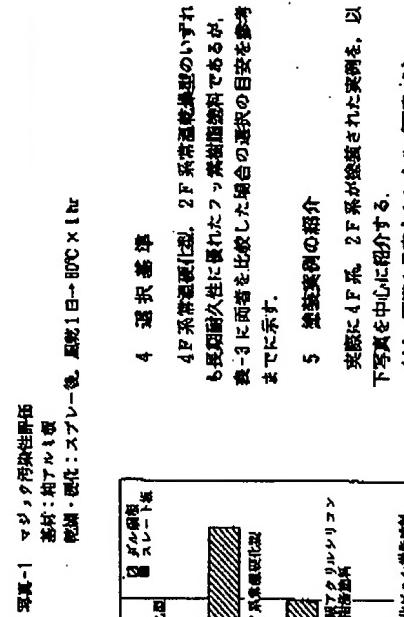


図-5 塗膜内透とカーボン汚染の関係

の塗膜内透への浸透について重要な因子であることを示している。さらに実地での汚染性を評価するため、高速道路料金所付近で各種塗板の実験は試みを行った。6ヵ月という短期間のため、どの塗料も簡単な水洗ではばけれの除去ができたが、4F系のフッ素樹脂塗料は中でも最も良い結果であった。さらに数年経過すれば塗装性が明確となるものと考え、道防欄拭取り性を試験した。

4F系のフッ素塗料は、優れた除油性を示すが、これもマテック成分と樹脂の親和性が、汚れ

図-1 マテック耐候性評価  
条件: 耐候・耐化: スプレー後, 風乾1日→80°C×1hr

4F系常温固化型, 2F系常温固化型のいずれも長期間久性に優れたフッ素樹脂塗料であるが、表-1に両者を比較した場合の遷移の目安を参考までに示す。

#### 5 総括実験の紹介

実験に4F系, 2F系が検討された実例を、以下写真を中心におく。

##### (1) 国道1号東山トンネル (写真-2)

汚れの非常に多いトンネルの内部に試験を施され、追跡調査で4F系の汚れ除去性が良いことが確認された。

一般に行われる除油性が良いとされるアクリルリコン系との比較のため、平成5年6月~7月かけて約1,000 m<sup>2</sup>の追跡調査がされた。今後、追跡調査を行っていく予定である。

##### (2) 東阪省立川大橋塗装剥離 (写真-3)

2F系常温固化型としては、施工者で初めての施工となつたが、更化剤の計算の必要もなく、施工性で作業能率が良い点が好評であった。また、同じ乾燥型の塗化ゴム樹脂塗料と比較しても、塗け盛り、ローラ塗りではけ目、引張りがなく、塗



## **DOCUMENTARY EVIDENCE 2**

JP10-88010

Published: April 7, 1998

### **--Translation-in-part--**

[0048]

The fluorine-containing resins or fluorine-containing polyol resins are commercially available and are difluoro-type polyvinylidene fluorides (PVDF), trifluoro-type fluoroethylene vinyl ether copolymers (FEVE) and tetrafluoro-type FEVE. The PVDF types are available from, for instance, Elf Atochem as KYNAR 500. Since containing no hydroxyl group, this is used by blending with the above hydroxyl-containing acrylpolyol resin. As the trifluoro-type FEVE, there can be used, for instance, LUMIFLON series from Asahi Glass Co. Ltd., FLUONATE series from Dainippon Ink Chemicals Co. Ltd., SEFLARCOAT series from Central Glass Co. Ltd., etc. As the tetrafluoro-type FEVE, there can be used ZEFFLE series commercially available from DAIKIN INDUSTRIES, Ltd., etc. ....

Documentary Evidence 2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-88010



(43)公開日 平成10年(1998)4月7日

(51) Int.Cl.  
 C 08 L 101/06  
 B 05 D 7/24 302  
 C 08 L 75/04  
 83/04  
 C 09 D 201/06

識別記号  
 PI  
 C 08 L 101/06  
 B 05 D 7/24 302 Y  
 C 08 L 75/04  
 83/04  
 C 09 D 201/06

審査請求 未請求 請求項の数28 FD (全24頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-268005

(22)出願日 平成8年(1996)9月17日

(71)出願人 000230054

日本ペイント株式会社  
大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72)発明者 水谷 啓太

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72)発明者 山川 欣哉

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72)発明者 沢田 治彦

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(74)代理人 弁理士 赤岡 達夫 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 高い水準の耐雨だれ汚染性、加工性、貯蔵安定性、耐薬品性そして硬度を有する塗料組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ヒドロキシル価が5乃至300のヒドロキシル基含有フィルム形成樹脂と、(B) 該フィルム形成樹脂(A)より溶解度バラメータ値が0、5以上小さい第1の硬化剤と、(C) 該フィルム形成性樹脂

(A)より溶解度バラメータ値が大きいか等しいかまたは0、5未満小さい第2の硬化剤と、そして(D)固形分として一般式:  $(R^1)_n - S_i - (OR^2)_n$

(式中、 $R^1$ はC<sub>1-10</sub>アルキル、エポキシアルキル、アリールまたはアルケニルであり、 $R^2$ はC<sub>1-10</sub>アルキルであり、nは0、1または2である。)のアルコキシシラン化合物の少なくとも1種の部分加水分解縮合物と、を必須成分として含んでいる硬化性樹脂組成物。なお、(D)成分のテトラメトキシシランの部分加水分解物をシランカップリング剤により処理してもよい。

(7)

特開平10-88010

11

芳香族ジカルボン酸およびその無水物；コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸があげられる。さらに、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\varepsilon$ -カプロラクトンなどのラクトン類；および対応するヒドロキシカルボン酸や、p-オキシエトキシ安息香酸などの芳香族オキシモノカルボン酸；トリメリット酸、トリメジン酸、ピロメリット酸などの3価以上の多価カルボン酸を小割合で含むことができる。

【0039】アルコール成分としては、エチレングリコール、1, 3-ブロバンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 5-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAアルキレンオキシド付加物、ビスフェノールSアルキレンオキシド付加物のほか、1, 2-ブロバンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、2, 3-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、1, 4-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 2-デカンジオール、1, 2-オクタデカンジオールなどの側鎖を有する脂肪族グリコールがある。アルコール成分はまた、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペントエリスリトールなどの3価以上の多価アルコールの小割合を含んでもよい。

【0040】ポリエステルポリオール樹脂は、必要なら他の成分（シリコーン成分をアクリル成分）を結合させてもよい。例えば、ヒドロキシアルキル基を持つ（ボリ）シロキサンをアルコール成分として酸成分と通常の縮合反応で、シリコーン成分を導入できる。このような樹脂は市販もされており、例えば日立化成工業から、TA22-293J（ヒドロキシル価約170、Mn=約2400）として入手できる。

#### 【0041】(変性) フッ素系ポリオール樹脂

フッ素系ポリオール樹脂としては、ヒドロキシル基含有ラジカル重合性不飽和モノマー（a）、フルオロオレフィンモノマー（b）、および必要に応じて他のラジカル重合性不飽和モノマー（c）とを共重合させて得られるものである。

【0042】ヒドロキシル基含有ラジカル重合性不飽和モノマー（a）の例は、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシベンチルビニルエーテルなどのヒドロキシアルキルビニルエーテル；エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、トリエチレングリコールモノアリルエーテルなどのヒドロキシアリルエーテル類などがあげられる。

12

【0043】フルオロオレフィンモノマー（b）の例は、いわゆる二フッ化オレフィンモノマー、三フッ化オレフィンモノマー、四フッ化オレフィンモノマーがあり、具体的にはフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレンなどがあげられる。

【0044】他のラジカル重合性不飽和モノマー（c）は、要求される塗膜物性に応じて公知のモノマーから適宜選択できる。例をあげると、エチレン、プロピレン、イソブチレンのような $\alpha$ -オレフィン類；エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルのようなビニルエーテル類；酢酸ビニル、乳酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カブリル酸ビニルなどのビニルエステル類；酢酸イソプロペニル、プロピオン酸イソプロペニルなどの脂肪族イソプロペニルなどの脂肪酸イソプロペニルエステル類などがあげられる。

【0045】また、フッ素系ポリオール樹脂には必要に応じて、酸価を持たせられる。その方法は、フッ素系ポリオール樹脂のヒドロキシル基の1部と、多塩基酸無水物（例えば、無水コハク酸など）を常法で付加反応させればよい。

【0046】さらに、フッ素系ポリオール樹脂としては、ヒドロキシル基を持たないフッ素ポリマー、例えば（b）のみ、または（b）と（c）を共重合させて得られるポリマーに、前述したアクリルポリオール樹脂をブレンドしたものも含むこととする。

【0047】ブレンドするアクリルポリオール樹脂は、上記ヒドロキシル基含有ラジカル重合性不飽和モノマー（a）および/または、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルのようなヒドロキシル基含有ラジカル重合性不飽和モノマー類；アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル類；または、アクリル酸、メタクリル酸などのエチレン性不飽和カルボン酸類；ステレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族モノマー類；アクリル酸またはメタクリル酸のアミド化合物およびその誘導体のようなアミド類；アクリルニトリルやメタクリルニトリルを共重合させて得られるものであってよい。

【0048】フッ素樹脂またはフッ素系ポリオール樹脂は市販されており、二フッ化型ポリビニリデンフルオリド（PVDF）系、三フッ化型フルオロエチレンビニルエーテル共重合体（FEVE）系、四フッ化型FEVE系がある。PVDF系は、例えば、カイナー500としてエルワートケム社から入手できる。このものはヒドロキシル基をもたないため、上記ヒドロキシル基含有アクリルポリオール樹脂をブレンドして用いる。三フッ化型FEVE系は、例えば、旭硝子（株）のルミフロンシリーズ、大日本インキ化学工業（株）のフルオネートシリ

10

20

20

30

30

40

40

50

(8)

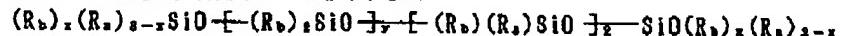
特開平10-88010

13

ーズ、セントラル硝子(株)のセフラルコートシリーズなどが使用できる。また、四フッ化型FEVE系は、ダイキン工業(株)からゼップルシリーズとして市販されているものなどが使用できる。その他、いわゆるフッ化アクリル樹脂として、東レ(株)から市販されるコータックスも使用可能である。これらのものはそのまま、あるいは必要に応じて、ヒドロキシル基含有アクリルポリオール樹脂とブレンドし、ヒドロキシル価を調整することにより用いることができる。

【0049】好ましいフッ素系ポリオール樹脂は、耐久\*10  
(R<sub>1</sub>)<sub>n</sub> (R<sub>2</sub>)<sub>m</sub> Si(O)<sub>4-n-m</sub>

【0052】ここで、R<sub>1</sub>はメチル、C<sub>1-10</sub>アルコキシ、アリール、水素、アリールオキシ、鎮中にエステル結合、エーテル結合、ウレタン結合もしくは炭素-炭素不飽和結合を含むC<sub>1-10</sub>の一価の有機基であり、R<sub>2</sub>は鎮中にエステル結合、エーテル結合、ウレタン結合もしくは炭素-炭素不飽和結合を含みかつ末端にアルコール性水酸基を有する一価の有機基であり、m、nは0<n<4、0<m<4で、かつ2≤n+m≤4の条件を満たす正の実数を意味する。この組成式(1)にあてはまるシリコーンポリオール樹脂は、特開平2-61481※



【0054】を有し、R<sub>1</sub>がメチルまたはフェニルであり、R<sub>2</sub>が該したHOC<sub>2</sub>H、H、OC<sub>2</sub>H、-であり、xは0または1、yは1~20であり、zは1~10であり、R<sub>1</sub>としてフェニルを10~50モル%含むシリコーンポリオールが他の樹脂との相溶性が良いのでさらに好ましい。

【0055】式(2)に該当する具体的シリコーンポリオールの例は、上で引用した特開平2-61481に記載されている。

【0056】このシリコーンポリオール樹脂は他のポリオール樹脂を組み合わせて用いられる。そのような樹脂は、ヒドロキシル基を含み、ヒドロキシル価が5~300、好ましくは30~200あればよく、その種類には特に制限はない。例えば、該アクリルポリオール樹脂、該ポリエステルポリオール樹脂、該フッ素系ポリオール樹脂などが用いられる。また、アルキド樹脂、アクリル変性アルキド樹脂、アクリル変性ポリエステル樹脂、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンから得られるエポキシ樹脂なども使用可能である。シリコーンポリオール樹脂は他のポリオール樹脂とブレンドしてもよいし、また、全量またはその一部をあらかじめ反応させてよい。その方法は、例えば、ヒドロキシアルキル基をもつトリシロキサンに不飽和二重結合とヒドロキシル基以外の官能基を有する化合物、例えば、マレイン酸無水物のような化合物を反応させて、不飽和二重結合をもつ成分を組み入れ、この部分とアクリルやビニルモノマーなどの二重結合部分とを付加重合させることにより、両者を結合させることができる。

50

14

\*性の観点から、四フッ化型FEVE系、三フッ化型FEVE系である。

【0050】(変性)シリコーンポリオール樹脂

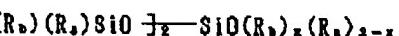
ここでいうシリコーンポリオール樹脂とは、分子内に少なくとも2個のアルコール性水酸基を有するオルガノポリシロキサンを指し、変性シリコーンポリオール樹脂とは、該オルガノポリシロキサンに他の樹脂をブレンドまたはグラフトしたポリオール樹脂を指す。

【0051】このようなオルガノポリシロキサンは次の組成式で表すことができる。

※に記載されている。その開示を参照してここに取り入れる。組成式(1)の樹脂の中でもR<sub>1</sub>がHOC<sub>2</sub>H、OC<sub>2</sub>H、-、R<sub>2</sub>がメチル、プロピルまたはフェニル、nおよびmは、0<n<2、0<m<2で、かつn+m<3を満足する正の実数であるものが製造の容易さ、塗装作業性、硬化性の面から好ましい。とりわけ、式(2)

【0053】

【化1】



【0057】シリコーンポリオールと他のポリオール樹脂の組み合わせ比は、シリコーンポリオール樹脂3~70重量部に対して、他のポリオール樹脂97~30重量部のように広い範囲で可能である。好ましくは、前者5~40重量部に対して、後者95~60重量部である。シリコーンポリオール樹脂の比率が下限を切ると、シリコーンによる特性(例えば、耐候性、耐薬品性など)の特性が十分発揮されない。また、その比率が上限を超えると、樹脂の相溶性が低下する。

【0058】これらの樹脂と組み合わせることにより、シリコーンポリオール樹脂と他の添加物質との相溶性や顔料分散(安定)性、目的の塗膜に応じた様々な物性(例えば、密着性、伸び、硬度など)が調整できる。

【0059】SP値は、2種の硬化剤を樹脂(A)のSP値との差を基準にして選択しなければならないので、9.5~12、好ましくは10.4~12、最も好ましくは11~12の範囲内であることが望ましい。樹脂(A)として2種以上の樹脂をブレンドして用いる場合はSP値はその加重平均値を意味する。

【0060】ここで、SP値(溶解度パラメーター)は溶解性の尺度となるものであり、次のようにして測定される。参考文献SUH, CLARKE [J. P. S. A-1, 5, 1871-1881 (1967)]

・測定温度 20°C

・サンプル 樹脂0.5gを100mlビーカーに秤量し、良溶媒10mlをホールビペットを用いて加え、マグネティックスターラーにより溶解する。

## DOCUMENTARY EVIDENCE 3

Hitoshi MATSUO, "SHINSOZAI", July, 1993, pp33-36

Title: Fluorine-containing resin for coatings

### --Translation-in-part--

Lines 4-23 in right column of page 34:

### LUMIFLON

Lumiflon is an amorphous polymer obtained by co-polymerization reaction of a fluoroolefin and a plurality of vinyl ethers having a functional group. As shown in Fig. 1, it is an alternate copolymer of the fluoroolefin and vinyl ethers, and since the thermally- and chemically-stable fluoroolefin parts are regularly arranged and the relatively unstable hydrocarbon vinyl ether parts are electrically and configurationally blocked, it is chemically stable and has high weather resistance. And by changing functional groups and relative proportions of the vinyl ethers, it is easy to adapt solubility to organic solvent, curing properties, affinity to curing agent and pigment, and transparency, gloss, hardness, flexibility, etc. to their desired properties. The basic properties of LUMIFLON are shown in TABLE 4.

## Page 35, TABLE 4

TABLE 4 Basic properties of FUMIFLON

Gravity	1.4-1.5
Average molecular weight (GPC method)	Mn=2,000-100,000 Mw=4,000-200,000
Fluorine content	25-30 wt%
OH value	0-150 mgKOH/g
Oxygen	0-30 mgKOH/g
Glass transition temperature	18 °C ~ 70 °C
Melting point	Non (amorphous polymer)
Thermal decomposition temperature	240-250 °C
Solubility parameter (Calc.)	8-9

Note of the translator: "Oxygen" (酸素) is Japanese miss-typewritten of --Acid value-- (酸価). See its unit.

# 塗料用フッ素樹脂

フッ素樹脂塗料はPVDF系が既に20年の耐候性を実証し、メンテナンスを含めるとトータルコストで有利な点が評価され、順調に伸びている。特に10年前、FEVE系塗料が登場して常温硬化ができ、光沢等の表面特性に優れている点を武器に、橋梁や海洋構造物のような重防食分野、自動車や航空機のような車輌分野へと用途が広がった。さらに「地球に優しい技術の開発」という要請に答えるべく、より一層の高機能化、水系塗料の開発に力を注いでいる。ここではその進歩状況を中心に述べる。

旭硝子鏡中央研究所

松尾 仁



## はじめに

これから的新素材開発には「地球に優しい」という条件が必須である。これはフロン問題・地球温暖化・環境汚染問題等を解決できる技術の開発が強く望まれているという事を意味する。地球温暖化や環境汚染問題の原流は從来から課題となっていた省資源・省力化であり、その意味で超耐候性フッ素樹脂塗料はその要請に答えた製品であり、20年前に開発された焼付けタイプのポリフッ化ビニリデン(PVDF)が高層建築物で実績をつくり、10年前に溶剤可溶で常温硬化も可能なFEVE系塗料が登場して以来、用途は橋梁・煙突・海洋構造物等の重防食塗料や自動車用・航空機用塗料等々へと拡大し、順調な伸びを示している。今後は環境汚染に直に対応すべくハイソリッド化や水性化が必要である。ここではFEVE系塗料を中心にフッ素樹脂塗料の最近の動向を述べる。

## フッ素樹脂の特性

電気特性あるいは低屈折性等のバルク特性を示す。

## フッ素樹脂の塗料への展開

表2に、主な現行フッ素樹脂の構造と塗料として使用する場合の塗料形態及び加工焼成温度を示す。これらの樹脂は結晶性であり、溶剤に溶解しないので分散、有機溶剤分散または粉体の形態をとる。例えば代表的なフッ素樹脂であるPTFEは結晶化度が70%以上であり、融点327°C、380°Cでも10<sup>11</sup> FEVE樹脂「ルミフロン」であった。ポイズの高い溶融粘度を示し、流動性

表1 フッ素樹脂の構造と特性

フッ素樹脂の特性	特性の由来	応用物性	用途
樹脂骨格の安定性	C-F原子間の強い結合力	① 耐熱性 ② 耐薬品性 ③ 耐候性	フライパン、ホットプレート 高耐候性塗料
特異な界面特性	① F原子の小さい結合半径 ② F原子の低分極性 (→弱い分子間力)	① 非粘着性 ② 水溶性 ③ 低摩擦性 ④ 高気体透過性	紙箱の防汚、防水加工 雪すべり性遮蔽材 酸素充填材
優れた電気特性 光学特性	① F原子の低分極性	① 高絶縁性 ② 低誘電率 ③ 低屈折率	電線被覆材 高周波用基板 深色効果処理

表2 現行フッ素樹脂の塗料への応用

名 称	構 造 式	使 料 形 性	融 点 (°C)	加 工 烟 成 温 度 (°C)
ポリフッ化ビニル (PVF)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\   \quad   \\ (-\text{C}-\text{C}-)_{n} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	有機溶剤 分散	200~210	240
ポリフッ化ビニリデン (PVDF)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\   \quad   \\ (-\text{C}-\text{C}-)_{n} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array}$	有機溶剤 分散 粉体	170	260~280
ポリ塩化三フッ化エチレン (PCTFE)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Cl} \\   \quad   \\ (-\text{C}-\text{C}-)_{n} \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	水分散	210~212	250~260
ポリ四フッ化エチレン (PTFE)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ (-\text{C}-\text{C}-)_{n} \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	水分散	327	380~435
四フッ化エチレン-六上 フ化プロピレン共重合体 (PEP)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \quad   \quad   \\ (-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-)_{n} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \quad \text{CF}_3 \end{array}$	水分散 粉体	260~275	320~350
エチレン-四フッ化エチ レン共重合体 (ETFE)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \quad   \quad   \\ (-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-)_{n} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	粉体	270	280~350
エチレン-塩化三フッ化 エチレン共重合体 (ECTFE)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{F} \quad \square \\   \quad   \quad   \quad   \\ (-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-)_{n} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	粉体	245	260~270
四フッ化エチレーバー- フルオロアルキルビニル エーテル共重合体 (PPA)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \quad   \quad   \\ (-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-)_{n} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{R} \quad \text{F} \quad \text{O} \quad \text{P} \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{C}_n\text{F}_{2n+1} \end{array}$	粉体	302~310	330~420

が極めて小さく、塗膜欠陥の少ないコ  
ーティングを行うのは容易でない。

### 溶剤可溶性常温硬化型 フッ素樹脂

PVDFは融点が170°Cと低い故、上記フッ素樹脂の中では塗料用として最も適しており、耐候性は既に20年の実績があり、超耐候性塗料として定着している。但、焼付けタイプであり、塗装コストが高い、補修できない等の問題点があった。それを解決したのがその後PVDFもアクリルと混合し、溶剤可溶型品種として上市しているが、表3に示すように各社FEVE系塗料

を開発してきており、今や主流のフッ素樹脂塗料になりつつあると言えるであらう。

### ルミフロン

ルミフロンはフルオロオレフィンと官能基を有する複数のビニルエーテルとの共重合反応によって得られる非晶質ポリマーである。図1に示すようにフルオロオレフィンとビニルエーテルとの交互共重合体であり、熱的・化学的に安定なフルオレフィン部位が規則的に配列し、比較的不安定な炭化水素系ビニルエーテル部位を電子的・立体的に保護しているので、化学的に安定であり、耐候性が高い。そして、ビニルエーテルの官能基及びそれらの相対量比を変えることにより、有機溶剤への溶解性、硬化特性、硬化剤や顔料との親和性及び塗膜の透明性・光沢・硬度・可撓性等を要求される物性に容易に対応させることができる。表4にルミフロンの基本物性を示す。また図2においてルミフロンとPVDF及びウレタンアクリルとの特性比較を行った。ルミフロン塗料はPVDF系塗料の耐候性に加えてアクリル系とほぼ同等の

表3 FEVE系塗料用フッ素樹脂

会社名	商品名	ボリマー構造
旭硝子	ルミフロン	$-(\text{CF}_2\text{CFX}-\text{CH}_2\text{CH}_2)-$ OR
D I C フルオネット		$\text{P}(\text{CF}_2=\text{CFX}/\text{CH}_2=\text{CH}/\text{CH}_2=\text{CH})$ OCOR OR
セントラル硝子	セフタルコート	$\text{P}(\text{CF}_2=\text{CFX}/\text{CH}_2=\text{CH}/\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)$ OCOR OR
ダイキン	C-1	$\text{P}(\text{CF}_2=\text{CFX}/\text{CH}_2=\text{CH}/\text{CH}_2=\text{CH})$ OR ORf
三井石化	トリフロン	$\text{P}(\text{CF}_2=\text{CFX}/\text{CH}_2=\text{CH}/\text{CH}_2=\text{CH})$ OR SiOR <sub>3</sub>
ATOCHEM	KYNAR-SL KYNAR-ADS	$-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n-(\text{CF}_2\text{CF})_m/\text{ACRYLICS}(90/20)$ $-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n-(\text{CF}_2\text{CF})_m-(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_2))_p/\text{ACRYLIS}$ (60/40)

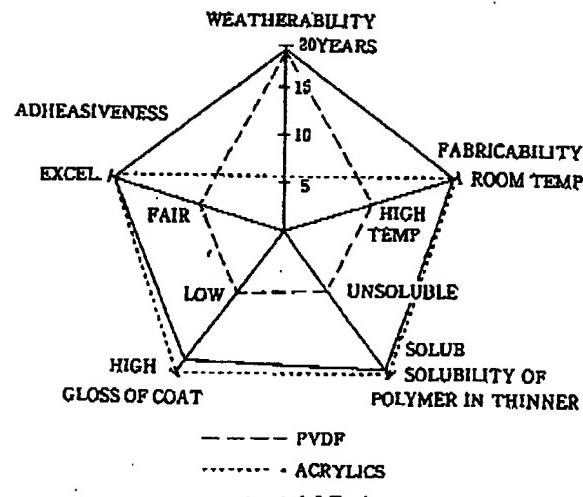
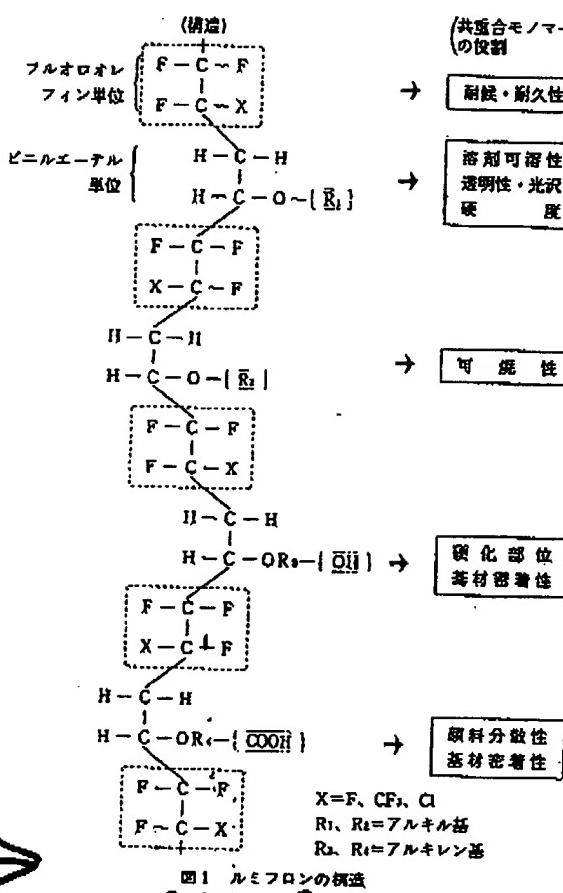


図2 ルミフロン、フッ化ビニリデン及びウレタンアクリルの特性比較

表4 ルミフロンの基本物性	
比 量	1.4~1.5
平均分子量(GPC法)	$M_n=2,000\sim100,000$ $M_w=4,000\sim200,000$
ふっ素含有量	25~30wt%
O H 値	0~150mg KOH/g
酸 値	0~30mg KOH/g
ガラス転移温度	18°C~70°C
融 点	なし(非結晶性ポリマー)
熱分解温度	240~250°C
溶解度パラメーター (計算値)	8~9

施工性、密着性、仕上がり観を有しており、自動車を始めとする新しい用途への展開が図られた。最近、ルミフロンは自動車・航空機用にユーザーの要求に対応して新製品を開発した。また環境問題に対応して水系塗料を開発したので以下に述べていく。

#### 車両用途の新製品

ルミフロンは1988年に自動車に世界で初めて塗装され、ワックスを掛けなくとも撥水性がある、水洗いで光沢が回復する、汚れの落ちやすさは新車時と変わらない等々の反響があり順調に伸びてきた。さらに最近、ユーザーの要求は耐候性・耐酸性耐性・ワックスフリー性等々多様化している。ルミフロンは本来その機能を持っているが、

表5 耐候性

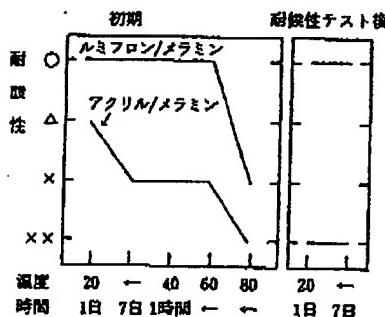
試験条件	コンパウンド耐き附 Rmax (m)			クレンザー耐き		洗車ブラシ傷
	耐きなし	極 頑	細 目	目 深	光沢保持	
現行品	0.48	0.78	0.92	×	42.0	×
フッ素	0.34	0.56	0.48	○	91.4	△

分子量の制御、OH 値の制御、柔軟側鎖の導入等の改良を行い新製品を開発した。表5、図3、4に結果を示す。図3の耐候性テストはQUV1000時間である。本新製品はさらに航空機、新幹線、私鉄の車両に塗装されている。航空機はさらに耐衝撃性の改良を要求されていたが、最近、現行品の2倍の耐衝撃性を有する製品を開発した。

#### 水系塗料

水系塗料としてエマルション塗料及

び水溶性電着塗料を開発した。いずれの塗料も高耐候性と常温硬化性を両立するために従来の溶剤型ルミフロンポリマーと同様の基本骨格とした。エマルション塗料はフルオロオレフィンとビニルエーテルとを乳化共重合することにより作製した。開発のポイントは、乳化剤の選定とポリマー骨格への親水基の導入であった。乳化剤はアニオン系とノニオン系の併用が最も効果があった。また、ポリマー骨格に親水性長側鎖基を導入すると、飛躍的に安



H2SO4 10% 水溶液 スポット試験

図3 耐酸性

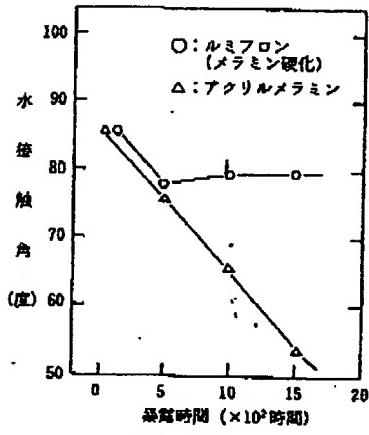


図4 吸水性

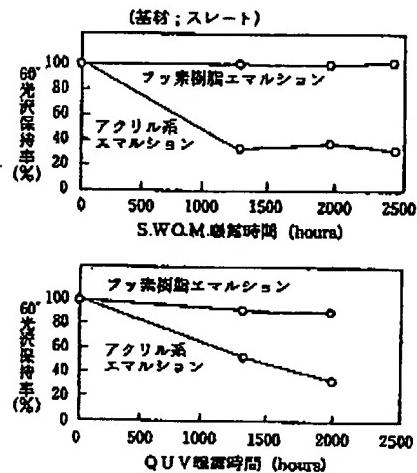


図5 ルミフロンエマルション塗装品の促進耐候性試験結果

表6 ルミフロンエマルションの基本特性

外観	乳白色エマルション
主成分	フルオロオレフィン/ビニルエーテル共重合体
遮光率	50±1%
pH	8±1%
イオン性	アニオン性
平均粒子径	0.1~0.2
最低成膜温度 (MFT)	20°C
化学的安定性 (10%CaCl <sub>2</sub> )	良好
機械的安定性 (5000rpm, 5分)	良好

表7 ルミフロンエマルションの塗料配合例

塗料配合A

顔料	CR-90 OR CR-97 (TiO <sub>2</sub> )	部数
分散剤	Digonal-H-14N	0.5phr
界面活性剤	FSTアンチフォーム013B	0.56phr
	純水	
		100

レットダウン配合B

顔料	フッ素樹脂エマルション NV=50wt%	部数
分散剤	テキサノール Ca-12 5 phr	2.4
増粘剤	レオビス CR 0.78phr	0.4
		100

最終塗料配合

顔料配合A	部数
レットダウン配合B	93.2
	100

定性が向上することを見出した。表6にルミフロンエマルションの基本特性を、表7に塗料配合例を示す。基本的にはアクリルエマルションのそれとほとんど同じである。図5にサンシャインウェザーメーターによる促進耐候性試験のアクリル系エマルションとの比較データーとの比較データーを示す。溶剤型と同様に高い耐候性を示すことがわかる。電着塗料は、ルミフロンポリマー基本骨格にカルボキシル基を導入し、その酸価、分子量、或いは粘度溶媒等を最適化することによって得られる。現在、アルミサッシュを中心に塗装されている。

が促進試験でなく実績によってようやくその評価が定着してきた。例えば、本四公團「鋼橋等塗装基準・同解説」の改訂版にてフッ素樹脂塗料が採用される、日本道路協会発行の「鋼道路橋塗装便覧」にスペックインする等々。さらに車輌用品種の高機能化により航空機への本格的展開、水系塗料の高性能化による中低層ビルや一般住宅への展開が今後期待され、それには更なるブレークスルー技術の開発が必須である。

#### 筆者連絡先

松尾 仁  
旭硝子㈱中央研究所  
研究開発統括担当部長  
〒221 横浜市神奈川区羽沢町1150  
TEL: 045-334-6005  
FAX: 045-334-6189

#### 今後の展開

超耐候性塗料としてフッ素樹脂塗料

Documentary Evidence 4

# 'Lumiflon':\* A Novel Fluoropolymer Resin for Durable High Performance Coatings

W. R. Symes and J. H. Conti-Ramsden,

Fluoropolymers such as polyvinylidene fluoride (PVdF) and polyvinyl fluoride (PVF) are generally acknowledged to offer the ultimate in durability for many coatings applications. However, their use as binder resins in paints and varnishes has been severely limited by the insolubility of the polymers, the need for the use of high temperatures in their application and their inability to produce a glossy finish. Against this background, fundamental research by Asahi Glass in Japan has led to a new range of soluble room temperature curing fluoropolymer resins with exciting potential in high performance coatings. They are extremely resistant to weathering and retain their original appearance over an expected life of more than twenty years.

ICI is the sole distributor in the European market for these fluoropolymers, available under the trademark 'Lumiflon'.

'Lumiflon' resins are soluble in a range of typical solvents and are unique in offering a highly glossy film which can be cured by chemical crosslinking with suitable hardeners at ambient temperatures on site and also under stoving conditions in the factory. Paints based on 'Lumiflon' resins can be used for temperature sensitive substrates such as concrete and plastics as well as metals such as steel and aluminium. The introduction of this new range of resins greatly increases the freedom of architects and engineers in designing prestige buildings and protecting industrial plant by giving a durable, attractive finish while making maintenance easier and less costly.

### The structure and properties of 'Lumiflon' polymer

'Lumiflon' polymer is prepared by solution polymerisation of the fluoro-olefins and selected vinyl ethers. Copolymerisation is exclusively alternating, as illustrated in Figure 1, since conditions are such that homopolymerisation cannot occur. The vinyl ethers are crucial in introducing solubility and chemical reactivity to the resin and the stable fluoro-olefine unit protects the less stable vinyl ether units from chemical attack, thereby ensuring the excellent durability of 'Lumiflon' resins.

\*'Lumiflon' is a trademark of Asahi Glass Co. Ltd. for soluble fluoro-resins. 'Lumiflon' is manufactured by Asahi Glass and marketed by Imperial Chemical Industries plc in UK and Europe.

Table 1. Key properties of 'Lumiflon' polymers.

Fluorine content	25 - 30 w%
OH value	47 - 52 mg KOH/g
COOH value	0 - 5 mg KOH/g
Molecular weight*	$M_n = 0.8 \times 10^4 - 6 \times 10^4$ $M_w = 1.0 \times 10^4 - 15 \times 10^4$
Specific gravity	1.4 - 1.5
Morphology	Glass (Tg = 20 - 50°C)
Decomposition temperature	240 - 250°C
Solubility parameter	8.8 (calc'd)

Measured by GPC

Table 2. Properties of various grades of 'Lumiflon' resins.

Properties	Grade	LF 100	LF 200	LF 302	LF 400	LF 554
Nonvolatile Content (w%)		50	50	50	50	40
Specific gravity		1.06	1.13	1.08	1.08	1.05
OH (mgKOH/g) value		28	32	24	24	21
Acid (mgKOH/g) value		0	0	0	2.5	2
Viscosity (CPS) (25°C)		5000	4000	800	800	8600
Tg (°C)		40-45	40-45	40-45	40-45	20
Characteristic		Brush roll coating ~ high Viscosity	Spray coating ~ low Viscosity	Clear coating - UV absorbing	Organic pigmented - acid containing coating	Coil coating - fast cure, flexible
Solvent		Xylene	Xylene	Xylene	Xylene	Solvesso 150: Cyclohexanone (80:20)

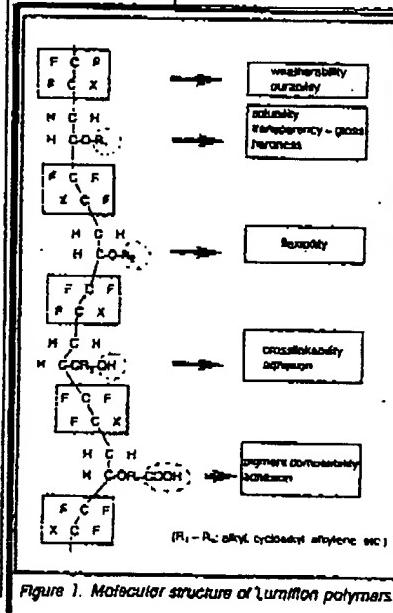


Figure 1. Molecular structure of 'Lumiflon' polymers.

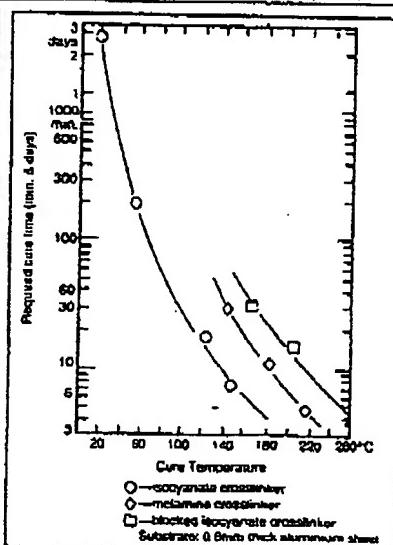
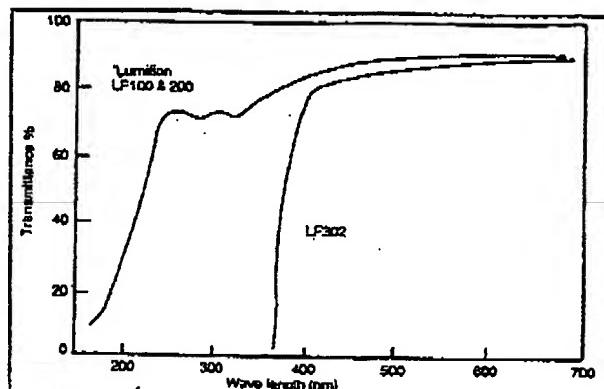
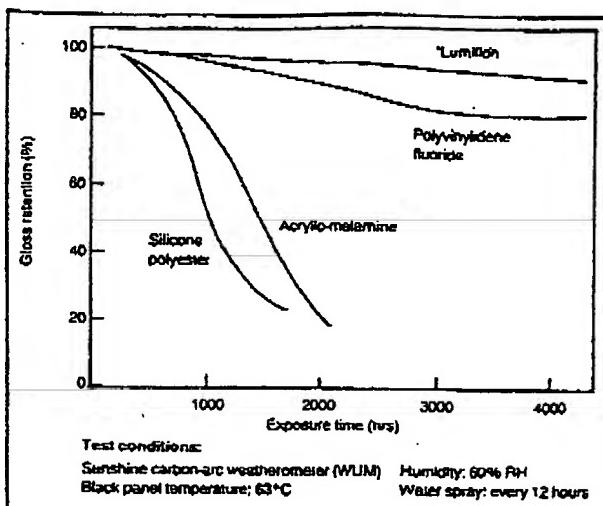


Figure 2. Cure time for 'Lumiflon' resins at various temperatures.



The choice of vinyl ethers is critical for key resin properties such as solubility, pigment and hardener compatibility, curability over a wide range of temperatures, gloss, flexibility and adhesion to a variety of substrates.

Some of the key properties of Lumiflon polymer are given in Table 1.

It is the novel structure of the polymer which gives 'Lumiflon' resins their versatility. Five grades are available, as shown in Table 2, for the manufacture of coatings which can variously be applied by spraying, brushing, dipping, rolling or silk screen printing.

### Paint formulation and application

The most extensive work on paint formulations using 'Lumiflon' resins has been carried out in Japan. Equivalent formulations have been developed for the European market and typical examples for different cure conditions are illustrated in Table 3.

Because of their reactivity, 'Lumiflon' resins are used as two component systems — resin and curing agent (hardener). For ambient temperature curing coatings it is necessary to use an isocyanate as the curing agent (for example as shown in Table 3 Formulation No. 1). The coating formulation and the curing agent are supplied separately and mixed immediately prior to use. The paint film then cures by chemical crosslinking between resin and isocyanate. The made up formulation should be used within eight hours of mixing the two components. Where a stoving finish is required (for example, Table 3, formulation No. 2 or 3), a blocked isocyanate or a suitable melamine can be used as the curing agent. In these cases, the curing agent only reacts with the resin at high temperature and so can be added to the coating formulation and supplied as a single pack product.

Examples of the other constituents required for the successful formulation of 'Lumiflon' resin based paints are given in

Figure 4 (above) Accelerated weathering of TiO<sub>2</sub> pigmented films in a Sunshine Weatherometer.

Table 3. Typical formulations\* for different grades of 'Lumiflon' resins.

Formulation No.	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
Component/Lumiflon Resin	LF 100	LF 100	LF 100	LF 200	LF 302	LF 554
Lumiflon Resin	100	100	100	100	100	100
Solvent	Xylene N-Butanol MIBK Solvesso 150 Isophorone	25 — 75 — —	25 — 75 — —	20 — 60 — —	— — — — —	— — — 24 24
Catalyst	PTSA DBTDL	— $3.5 \times 10^{-3}$	0.1 $3.5 \times 10^{-3}$	— $4.0 \times 10^{-4}$	— $3.5 \times 10^{-4}$	— $1.2 \times 10^{-2}$
Pigment	Titanium Dioxide	21	21	21	25	—
Curing	Isocyanate Blocked Isocyanate	9.2 —	— 17.2	— —	11.2 8.4	— —
Agent	Hexamethyl methylolated melamine	—	—	3	—	—
Curing Conditions	7 days @ 20°C 10 min. @ 240°C	40 min @ 130°C 10 min. @ 210°C	30 min @ 130°C 1 min. @ 300°C	7 days @ 20°C 10 min. @ 240°C	7 days @ 20°C 10 min. @ 240°C	45 sec @ 250°C

Formulations are expressed in parts by weight. The amounts of pigment, curing agents and catalysts indicated are for the components given in Table 4 with the exception of the blocked isocyanate where the concentration is that for Desmodur BL 3175.

PTSA=p-Toluene Sulphonic Acid

DBTDL=DiButyltin dilaurate

Table 4. Sources of typical constituents used in 'Lumiflon' resins formulation.

Function	Chemical	Product	Supplier
Pigment	Titanium Dioxide	RTC-4	Tioxide
Curing Agent	Isocyanate	Desmodur N3300 or N3390	Bayer
Curing Agent	Blocked Isocyanate	Coronate DC 2725	Nippon Polyurethane
Isocyanate catalyst	DiButyltin dilaurate (DBTDL)	Standure TL	Akzo
Curing Agent	Hexamethyl methylolated Melamine	Cymel 303	Cyanamid
Melamine catalyst	Para-phenylene sulphonic acid (PTSA)	CR8	Cyanamid

\*Coronate DC 2725 is not readily available in Europe. An alternative which is not an exact equivalent but is a good starting point is Desmodur BL 3175 from Bayer.

Table 4 together with typical sources for these products. All are chemical equivalents to those used with success in Japan

The pigment compatibility of 'Lumiflon' resins has been studied and some results are presented in Table 5. Whereas inorganic pigments are generally readily dispersed in all 'Lumiflon' resins, organic pigments often require the carboxylated 'Lumiflon' resin grade, LF 400, and in some cases a dispersant as well.

It is important to note that when 'Lumiflon' resins are used for highly durable, long life coatings, other paint ingredients must be carefully selected to achieve the optimum performance. Thus in addition to being compatible with the 'Lumiflon' resin, they must offer the best possible durability and resistance to photodegradation.

As detailed in Table 3, conditions for cure of 'Lumiflon' resin based paints are similar to those for paints formulated with conventional reactive resins. Pot life of ambient temperature curing paints, once mixed, is designed to be about eight hours and full cure is achieved within seven days, depending on the exact temperature. Pot life of single pack bake curing paints formulated with either a blocked isocyanate or a suitable melamine is greater than three months at 40°C and full cure is rapidly effected at 200°C. Time to cure as a function of temperature for various curing agents is illustrated in Figure 2.

### Weathering of 'Lumiflon' resin based paint films

Durability in outdoor environments is the outstanding feature of 'Lumiflon' resin based paint films and is due to the inherent stability to UV radiation of the 'Lumiflon' polymer as illustrated in Figure 3. This durability has been demonstrated by an extensive testing programme involving accelerated weathering and outdoor exposure over five years.

Outdoor exposure data are available from a range of locations, principally in Japan, but now also in the USA. In all cases the 'Lumiflon' resin based paints give excellent gloss retention and colour stability. Some typical data from Japan on two to four years exposure are given in Table 6. More recent data from Florida shows 85-90% gloss retention after one year exposure.

Accelerated weathering of 'Lumiflon' resin based paint films has also been studied using Weatherometer, QUV and EMMAQUA. Results of such accelerated weathering tests consistently show outstanding gloss retention. This is illustrated in Figure 4 and 5 where a series of white pigmented 'Lumiflon' resin based paints are compared with a commercial white acrylic urethane based paint. Results from EMMAQUA and QUV show similar trends.

'Lumiflon' resins can also be used to formulate clear protective varnishes for temperature sensitive substrates, for example

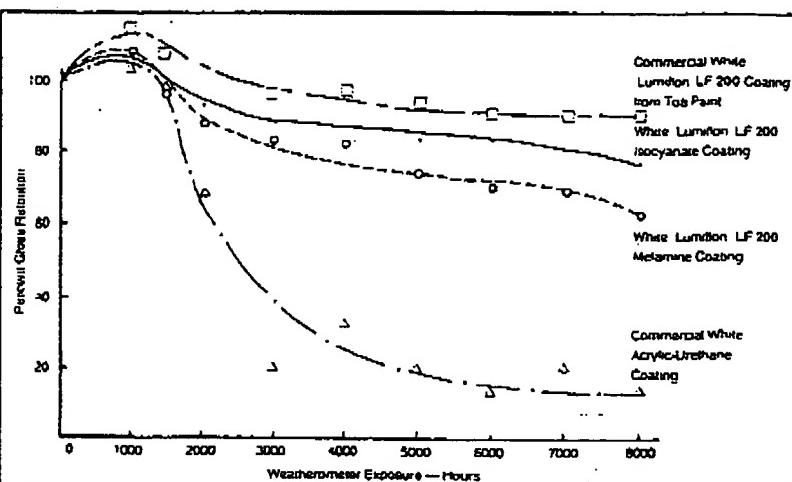


Figure 5 Accelerated weathering of white pigmented 'Lumiflon' resin based films in Xenon Arc Weatherometer.

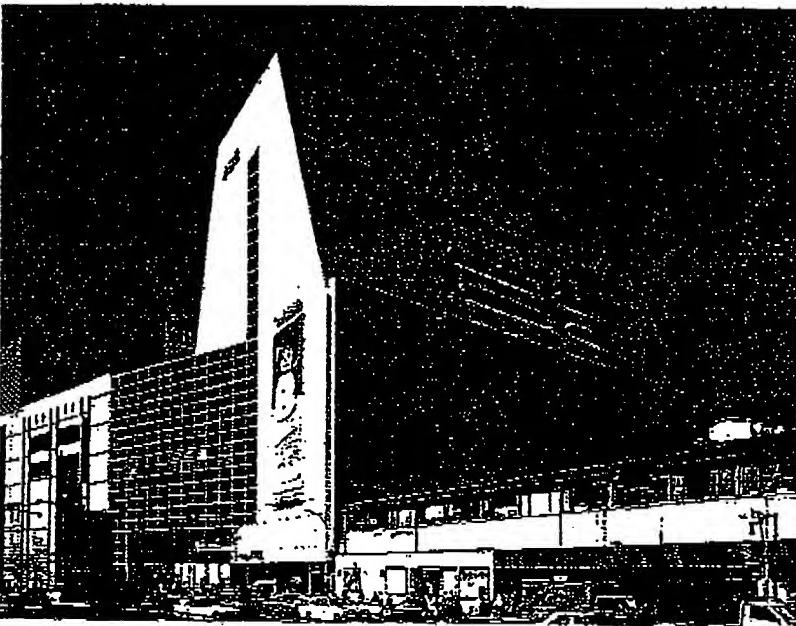


Figure 6 Odakyu-D Building, Tokyo

Table 5. Pigment compatibility of 'Lumiflon' resins.

Pigment	Type of 'Lumiflon' Resin	
	Non-Carboxylated	Carboxylated
<b>INORGANIC</b>		
Titanium White	Good	Good
Ochre	Good	Good
Red Iron Oxide	Good	Good
Other Metal Oxide Complexes	Good	Good
<b>ORGANIC</b>		
Quinophthalone yellow	Good	Good
Quinacridone red	Good	Good
Phthalocyanine Green	Fair	Fair
Phthalocyanine Blue	Poor	Fair
<b>CARBON BLACK</b>		
High Colour Furnace	Poor	Poor
Modified Carbon Black	Poor	Fair
Regular Colour Furnace	Poor	Good

Table 6. Gloss and colour retention of 'Lumiflon' resin-based paints at Okinawa (Japan) and Arizona (USA).

Substrate	Pigmentation	Paint	Location	Time (years)	Gloss Retention (%)	Colour Change (ΔE)
Aluminum; Chromium Phosphate treated	White	LF 200/isocyanate	Okinawa	4.5	85	2.8
			Arizona	3.5	93	2.1
Galvanised Steel: primed	White	Conventional acrylic/isocyanate	Okinawa	3.5	14	3.0
			Arizona	3.5	14	3.0
Galvanised Steel: primed	Brown	LF 200/melamine	Okinawa	4.5	99	4.7
			Arizona	2.0	91	1.7
Galvanised Steel: primed	Brown	PVDF	Okinawa	4.5	139	2.8
			Arizona	3.5	104	2.1
Galvanised Steel: primed	Brown	Conventional polyester	Okinawa	4.5	34	2.4
			Arizona	3.5	30	1.7
Galvanised Steel: primed	Brown	PVC	Okinawa	4.5	89	4.4
			Arizona	3.5	72	4.4

Table 7. Accelerated weathering test of various plastic substrates coated with 'Lumiflon' resin (LF302) clear film in a dew cycle weatherometer.

Base Films	'Lumiflon' Coated or Not	Irradiation Hours			
		200	400	200	400
		Tensile Strength Retention (%)		Elongation Retention (%)	
Polycarbonate	No	71	62	63	55
	Yes	118	106	123	121
Nylon 6	No	38	44	13	2.9
	Yes	97	86	98	90
Polypropylene	No	13.6	12	19	9.3
	Yes	103	105	102	95
Coatings thickness	35μ				
Cross linker	: Melamine-formaldehyde				
Cure conditions	: 130°C x 30 mins				
Accelerated weathering test	Dew cycle weatherometer				

Table 8. Adhesion<sup>1</sup> of 'Lumiflon' resins based paint films.

Substrate	Surface Treatment	'Lumiflon'	
		Isocyanate Cured 7 days @ 25°C	Melamine Cured 30 min @ 140°C
METAL	Galvanised Steel	100/100	50/100
	Copper	100/100	100/100
	Aluminium	100/100	10/100
	Chromate Pretreatment	100/100	100/100
	304 Stainless Steel	50/100	10/100
	Degreased <sup>2</sup>	100/100	50/100
GLASS	Degreased	100/100	10/100
	Silane primer	100/100	100/100
PLASTICS	Unsaturated Polyester GRP	100/100	100/100
	Epoxy	100/100	100/100
	Polyurethane	100/100	100/100
	Acrylic	100/100	—
	Nylon 6	100/100	—
	Degreased	100/100	—

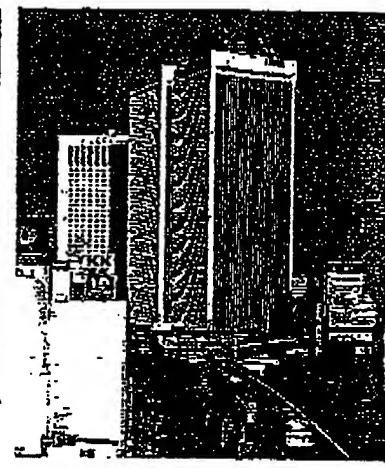
<sup>1</sup>Determined by cross hatch test 10 x 10<sup>2</sup>Bright Annealed<sup>3</sup>Cold rolled acid treated

Figure 7. Ark Mori Building, Tokyo

GRP. The LF 302 grade is specifically designed for this type of application, as it contains a benzophenone derivative to act as an effective UV blocker. Table 7 illustrates the enhanced durability of plastics when coated with LF 302 in terms of the retention of physical properties during 400 hours exposure in a Dew Cycle Weatherometer.

#### Adhesion of 'Lumiflon' resin based paint films

Good adhesion to common substrates is an important feature of 'Lumiflon' resin based paints. This is illustrated in Table 8 for films shortly after application.

For metal substrates in exterior locations, the coating systems described in Table 9 are recommended. It is important to note that by using a blocked isocyanate crosslinker, the need to employ a primer coat on aluminium and stainless steel can be avoided. Where 'Lumiflon' resin based paint is used as a durable topcoat for heavy duty coating systems, for example on concrete or steel, the adhesion of 'Lumiflon' resins to conventional mid-coat paints (acrylic urethanes, epoxies) is found to be excellent.

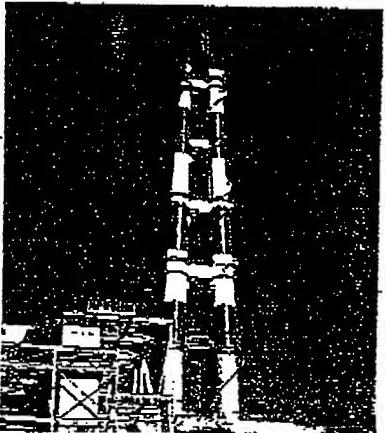


Figure 8. Tokyo Electric Company Chimney, Yokohama Power Station

**Table 9. Recommended coating systems for some metal substrates.**

Substrate	Surface Treatment	Primer	'Lumiflon' Cure
Aluminium	Chromate	—	isocyanate 7 days 20°C
Aluminium	Chromate	—	blocked isocyanate 30 min 180°C
Aluminium	Chromate	epoxy	melamine-formaldehyde 40 min 130°C
Galvanised Steel	Zinc Phosphate	epoxy	isocyanate 7 days 20°C
Stainless Steel	Degreased	—	blocked isocyanate 30 min 180°C

**Table 10. Properties of 'Lumiflon' resin based clear films.\***

Hardener	Isocyanate		Melamine-formaldehyde
	Cure condition	20°C x 7 days	210°C x 5 min
<b>Physical properties</b>			
Contact angle of water (degree)	85	78	
Static friction coefficient	0.45	0.33	
Water absorption (wt%)	0.71	0.22	
<b>Mechanical properties</b>			
Tensile strength (kg/mm <sup>2</sup> )	2.8	3.0	
Ultimate elongation (%)	5	4	
Tear Strength (kg/mm)	1.8	4.0	
Flexural fatigue (times) <sup>b</sup>	200	60	
<b>Thermal properties</b>			
Glass transition temp (°C)	35	63	
Decomposition temp (°C)	—	214	
Dimensional change (%)			
After 120°C x 600 hr	-1.7	-4.3	
After -20°C x 24 hr	0.0	-0.1	
Discolouring (yellow index change)			
After 135°C x 200 hr	8.0	0.0	
After 120°C x 1000 hr	0.9	0.0	
<b>Electrical properties</b>			
Volume resistivity Ω.cm x 10 <sup>4</sup>	1.4	1.3	

<sup>a</sup>25 µm thick, without pigment.<sup>b</sup>MIT type folding endurance test (ASTM D-2175).**Table 11. Properties of pigmented 'Lumiflon' resin based films.**

Formulation (Table 3)	Finish <sup>a</sup>	
	20°C x 7 days	210°C x 5 min
<b>Surface properties</b>		
60°-60° gloss index	79	81
Pencil hardness <sup>b</sup>	3H	4H
<b>Chemical resistance</b>		
Solvent resistance <sup>c</sup>	Excellent	Excellent
Marker pen ink test <sup>d</sup>	Good	Excellent
Salt spray test <sup>e</sup>	Little change	Little change
Cross-cut and boil test <sup>f</sup>	100/100	100/100
<b>Adhesiveness to substrate</b>		
Erichsen test (5 mm)	To pass test	To pass test
Cross-cut test	100/100	100/100
T-bend test	2T	3T
Du Pont impact test	50 cm	30 cm

<sup>a</sup>Coated on a chromium phosphate treated aluminium panel of 0.8 mm thickness.<sup>b</sup>No break observable.<sup>c</sup>Measured by means of xylene rubbing.<sup>d</sup>Marker pen's stain wiped off with xylene dipped gauze.<sup>e</sup>Scribed and exposed to 5% NaCl, 35°C x 4000 hrs.<sup>f</sup>Peeling test after 2 hours boiling.**Table 12. Painting system for the Ark Mori building.**

Process	Component	Coverage (g/m <sup>2</sup> )	Coating Interval (hr) (20°C)
—	Substrate Drying water content <10%	—	—
Surface treatment	Cleaning by brush	—	—
Undercoat	Epoxy primer	120	12
Texture spraying	Epoxy base paint	1200	24
Intermediate coat	Epoxy primer	200	24
Topcoat (1)	'Lumiflon' resin based paint	150	12
Topcoat (2)	Lumiflon resin based paint	150	—

Good overcoatability of aged films is another feature of 'Lumiflon' resin based paints, which give a similar performance to conventional two-pack acrylic urethanes in this respect.

### Other properties of 'Lumiflon' resin based paint films

Fundamental properties of clear films and white pigmented paint films based on 'Lumiflon' resins are shown in Tables 10 and 11 respectively. These data are for typical formulations based on LF 10(X).

The data for the pigmented film show that high gloss, adequate hardness and roughness and excellent solvent and stain resistance are readily achievable.

### Applications

The main application established for 'Lumiflon' resins is as a binder for high performance paints for the exterior coating of prestige buildings. More than 100 structures have been painted in Japan since 'Lumiflon' resins were introduced in 1980. Two such buildings are shown in Figures 6 and 7.

Figure 6 shows the Odakyu-D building in Tokyo which was erected in November 1983. The aluminium curtain walls of 5600 m<sup>2</sup> area were factory coated with a topcoat paint based on 'Lumiflon' resin, applied in two coats each at an application rate of 150 g/m<sup>2</sup> and cured in the factory at 160°C for 30 minutes.

Figure 7 illustrates the Ark Mori building in Tokyo which has an external area of 58,000 m<sup>2</sup> faced in carbon fibre reinforced concrete panels which have received a topcoat of 'Lumiflon' resin based paint. The painting system is shown in Table 12. This 37 storey building is a major new landmark in Tokyo and has become a symbol for the area in which it is located. It was opened in April 1985.

Paints based on 'Lumiflon' resins have also been developed for heavy duty coatings, for example, for the long term protection of industrial plant. Figure 8 shows a chimney at the Tokyo Electric Company Power Station at Yokohama which was re-painted with a topcoat of 'Lumiflon' resin based paint in February 1985. Particular interest is being shown in the use of paints based on 'Lumiflon' resins for this type of application, to overcome the significant cost penalty involved when plant has to be shut down for re-painting. Other HPC uses such as bridge painting are under development.

'Lumiflon' resins represent an extremely versatile resin system and continuing research will undoubtedly lead to new grades: tailor-made for a variety of applications including high build heavy duty coatings, wax-free automotive top-coats, anti-graffiti paints and many others.

ICI is committed to working closely with the paint industry and its customers throughout Europe to ensure that the full potential of 'Lumiflon' resins is developed for the benefit of industry as a whole.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**